

500.42907X00

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): OKUMURA, et al.
Serial No.: Not yet assigned
Filed: July 22, 2003
Title: LITHIUM SECONDARY BATTERY
Group: Not yet assigned

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

July 22, 2003


Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on Japanese Patent Application No.(s) 2002-337790, filed November 21, 2002.

A certified copy of said Japanese Application is attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP



William I. Solomon
Registration No. 28,565

WIS/alb
Attachment
(703) 312-6600

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年11月21日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-337790

[ST.10/C]:

[JP2002-337790]

出 願 人

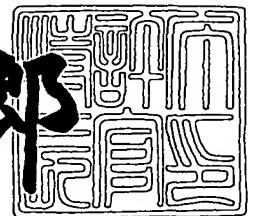
Applicant(s):

株式会社日立製作所
日本油脂株式会社

2003年 3月25日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3020160

【書類名】 特許願

【整理番号】 NT02P0707

【提出日】 平成14年11月21日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08G 65/321

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内

【氏名】 奥村 壮文

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内

【氏名】 西村 伸

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内

【氏名】 岩安 紀雄

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区矢向4-32-14-402

【氏名】 横山 晶一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区藤崎2-3-9

【氏名】 矢部 健

【特許出願人】

【識別番号】 000005108

【氏名又は名称】 株式会社日立製作所

【特許出願人】

【識別番号】 000004341

【氏名又は名称】 日本油脂株式会社

【代理人】

【識別番号】 100068504

【弁理士】

【氏名又は名称】 小川 勝男

【電話番号】 03-3661-0071

【選任した代理人】

【識別番号】 100086656

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 恭助

【電話番号】 03-3661-0071

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 081423

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9003094

【包括委任状番号】 9403294

【プルーフの要否】 要

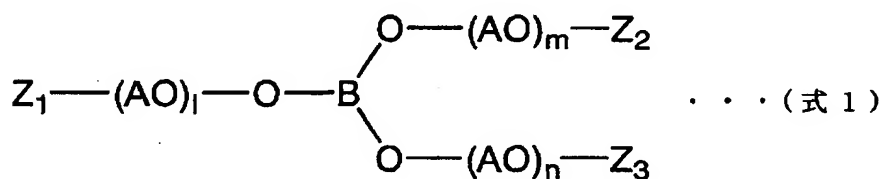
【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムを可逆的に吸蔵放出する正極および負極と、イオン伝導性物質と電解質塩とを含む電解質を備えたリチウム二次電池において、前記イオン伝導性物質が、(式 1) に示す含ホウ素化合物を含むことを特徴とするリチウム二次電池。

【化 1】



B : ホウ素原子

$\text{Z}_1, \text{Z}_2, \text{Z}_3$; アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する有機基又は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基で、 $\text{Z}_1, \text{Z}_2, \text{Z}_3$ の 1 つ又は 2 つが上記アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する有機基である。

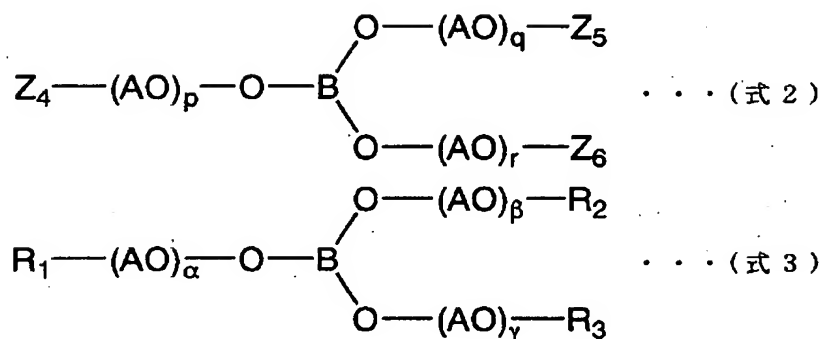
AO : 炭素数 1 ~ 6 のオキシアルキレン基で、1 種または 2 種以上からな

l, m, n : オキシアルキレン基の平均付加モル数で 0 より大きく 4 未満。

【請求項 2】 請求項 1 記載の電解質が(式 1) で示される含ホウ素化合物を重合させて得られる重合体を含むリチウム二次電池。

【請求項 3】 リチウムを可逆的に吸蔵放出する正極および負極と、イオン伝導性物質と電解質塩とを含む電解質を備えたリチウム二次電池において、前記イオン伝導性物質が、(式 2) で示される含ホウ素化合物と(式 3) で示される含ホウ素化合物を含み、(式 2) の化合物と(式 3) の化合物とのモル比((式 3) が化合物のモル数) / ((式 2) の化合物のモル数) で 0.1 ~ 4 である重合性組成物を含むことを特徴とするリチウム二次電池。

【化 2】



B : ホウ素原子

$\text{Z}_4, \text{Z}_5, \text{Z}_6$: アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する有機基又は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基で、 $\text{Z}_1, \text{Z}_2, \text{Z}_3$ の少なくとも 1 つが上記アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する有機基である。

$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$: 炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基。

AO : 炭素数 1 ~ 6 のオキシアルキレン基で、1 種または 2 種以上からなる。

$p, q, r, \alpha, \beta, \gamma$: オキシアルキレン基の平均付加モル数で 0 より大きく 4 未満。

【請求項 4】 請求項 3 記載の電解質が、請求項 3 記載の重合性組成物を重させて得られる重合体を含むことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 5】 請求項 1 ないし 3 のいずれかにおいて、電解質塩が LiPF_6 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiClO_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiI , LiBr , LiSCN , $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiCF_3CO_2 の少なくとも 1 つであるリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、電池、キャパシター、センサーなどの電気化学デバイスを構成する電解質は、イオン伝導性の点から、液状の電解質が用いられている。しかしながら、

液漏れによる機器の損傷の恐れがあるなどの問題があった。

【0003】

これに対し、最近では、無機結晶性物質、無機ガラス、有機高分子などの固体電解質を用いた二次電池が提案されている。これら固体電解質を用いることで、従来のカーボネート系溶媒を用いた液状の電解質を用いた場合に比べ、カーボネート系溶媒の液漏れが無く、電解質への着火性低減が可能になることから、デバイスの信頼性、安全性が向上する。

【0004】

また、有機高分子は、一般に加工性、成形性に優れ、得られる電解質が柔軟性、曲げ加工性を有し、応用されるデバイスの設計の自由度が高くなるなどの点からその進展が期待されている。

【0005】

しかしながら、上述したような有機高分子は、イオン伝導性の面では他の材質より劣っているのが現状である。たとえば、ポリエチレンオキシドに特定のアルカリ金属塩を含有させて高分子電解質に応用する試みが広く知られている（例えば特開2002-158039号公報）が、たとえばリチウムイオン二次電池の電解質として実用的に必要なイオン伝導度（ 1 mS/cm 以上、室温下）の値は得られていない。

【0006】

また、特開2001-72877号公報には、含ホウ素重合性モノマーと他の重合性モノマーとの共重合体が開示されている。この重合体は電荷キャリアの輸率向上が可能なイオン伝導性物質であり、これを用いた高分子電解質及び電気化学デバイスが開示されている。

【0007】

【特許文献1】特開2002-158039号公報（要約）

【特許文献2】特開2001-72877号公報（要約）

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述したような有機高分子は、イオン伝導性の面では他の材質より劣っているのが現状である。たとえば、上記文献ではポリエチレンオキシド

に特定のアルカリ金属塩を含有させた高分子電解質を開示しているが、リチウム二次電池の電解質として実用的に必要なイオン伝導度（ 1 mS/cm 以上、室温下）の値は得られていない。本発明の目的は、イオン伝導性の高い高分子電解質を用いて、出力特性に優れたリチウム二次電池を提供することにある。

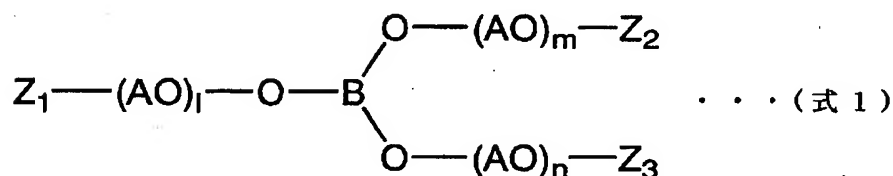
【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明の実施態様によれば、リチウムを可逆的に吸蔵放出する正極および負極と、イオン伝導性物質と電解質塩とを含む電解質を備えたリチウム二次電池において、前記イオン伝導性物質が、（式1）に示すオキシアルキレン基を含む含ホウ素化合物、または、前記イオン伝導性物質が、（式2）で示される含ホウ素化合物と（式3）で示される含ホウ素化合物との混合物を含むリチウム二次電池を提供する。

【0009】

【化3】



B：ホウ素原子

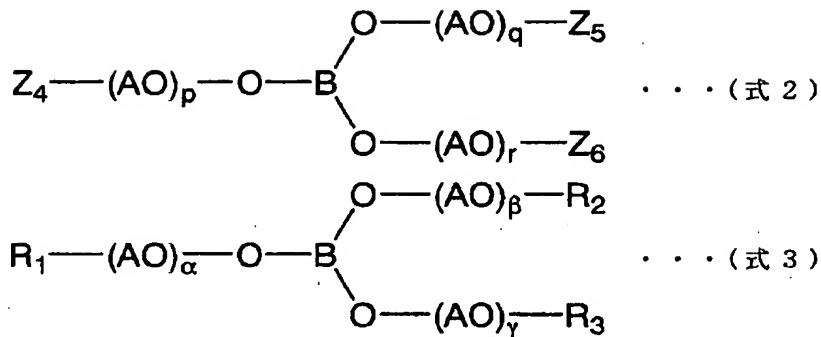
$\text{Z}_1, \text{Z}_2, \text{Z}_3$ ：アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する有機基又は炭素数1～10の炭化水素基で、 $\text{Z}_1, \text{Z}_2, \text{Z}_3$ の1つ又は2つが上記アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する有機基である。

AO：炭素数1～6のオキシアルキレン基で、1種または2種以上からな

l, m, n ：オキシアルキレン基の平均付加モル数で0より大きく4未満。

【0010】

【化 4】



B : ホウ素原子

$\text{Z}_4, \text{Z}_5, \text{Z}_6$: アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する有機基又は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基で、 $\text{Z}_1, \text{Z}_2, \text{Z}_3$ の少なくとも 1 つが上記アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する有機基である。

$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$: 炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基。

AO : 炭素数 1 ~ 6 のオキシアルキレン基で、1 種または 2 種以上からなる。

$p, q, r, \alpha, \beta, \gamma$: オキシアルキレン基の平均付加モル数で 0 より大きく 4 未満。

【0011】

また、本発明の他の実施態様によれば、前記イオン伝導性物質が、(式 1) に示すオキシアルキレン基を含む含ホウ素化合物の重合体、または、前記イオン伝導性物質が、(式 3) で示される含ホウ素化合物と (式 2) で示される含ホウ素化合物との重合体を含むリチウム二次電池を提供する。

【0012】

(式 1)、(式 2)、(式 3) で示される物質の分子量は好ましくは 300 ~ 1000 である。特に 500 から 800 の物が好ましい。この範囲の分子量の物質であればオキシアルキレン基の付加モル数が少なく、エーテル酸素に配位結合したリチウムイオンが容易に移動でき、イオン伝導度が高くなるため、リチウム二次電池の出力特性に優れる。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0014】

本発明における(式1)、(式2)および(式3)に示す化合物はオキシアルキレン基を含有する。1分子中のオキシアルキレン基は1種または2種以上を用いても良い。オキシアルキレン基の炭素数は6以下であり、4以下が好ましい。

【0015】

(式1)中の Z_1 、 Z_2 、 Z_3 の1つ又は2つはアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する有機基であって、他の1つ又は2つは炭素数1～10の炭化水素基である。

【0016】

(式2)中の Z_4 、 Z_5 、 Z_6 はアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する有機基または炭素数1～10の炭化水素基である。これらのうち1つ以上は上記アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する有機基であり、好ましくは全てがアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する有機基である。

【0017】

アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する有機基としては、末端にアクリロイル基、メタクリロイル基を持つ有機基である。重合性二重結合を有する有機基を本発明で用いるることによって、電気特性が良好で、取り扱い性の良好な電解質を得ることができる。

【0018】

(式3)中の R_1 、 R_2 、 R_3 は炭素数1～10の炭化水素基である。この炭化水素基の炭素数は1～10であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の脂肪族炭化水素基、フェニル基、トルイル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基等の脂環式炭化水素基などが挙げられる。炭素数4以下の炭化水素基が好ましく、炭素数1であるメチル基が特に好ましい。

【0019】

(式1)中の l 、 m 、 n はオキシアルキレン基の平均付加モル数である。 l 、 m 、 n は0より大きく4未満であり、好ましくは1～3である。 $l+m+n$ は1

以上であり、好ましくは3～9である。

【0020】

(式2) および (式3) 中の p 、 q 、 r 、 α 、 β 、 γ はオキシアルキレン基の平均付加モル数である。 p 、 q 、 r 、 α 、 β 、 γ は0より大きく4未満であり、好ましくは1～3である。 $p+q+r$ および $\alpha+\beta+\gamma$ はそれぞれ1以上であり、好ましくは3～9である。

【0021】

(式1)、(式2) および (式3) の含ホウ素化合物は公知の方法によって製造することができ、また下記の方法で製造することができる。水酸基を持つオキシアルキレン化合物に、ホウ酸、無水ホウ酸、ホウ酸アルキル等のホウ素化合物を加え、50～200℃にて乾燥ガス通気下で減圧によるホウ酸エステル化反応することで得られる。例えば反応温度60～120℃、乾燥空気を適当量通気しつつ、攪拌しながら2～12時間、1.33～66.7 kPa (10～500 mmHg) の減圧下において脱水もしくは脱揮発分操作をすることで含ホウ素化合物が生成する。

【0022】

特に含有水分の低減等を考慮するとホウ酸トリアルキル、その中でもホウ酸トリメチルを用いて製造することが好ましい。また特にホウ酸トリアルキルを用いる場合には、水酸基を持つオキシアルキレン化合物3.0 molに対して1.0 mol～10 molのホウ酸トリアルキルを用いて、ホウ酸エステル交換反応によって発生する揮発分および過剰のホウ酸トリアルキルを留去して製造することが好ましい。

【0023】

(式2) の化合物と (式3) の化合物と混合比率は、モル比 ((式3) の化合物のモル数) / ((式2) の化合物のモル数) の値が0.1～4、好ましくは0.5～3、特に1～2.5の範囲が好ましい。このモル比が0.1より低くなると機械的強度が増加し、柔軟性が乏しくなり、電解質膜の成形性が難しくなる。また、このモル比が4を超えると、機械的強度が低下し、取り扱いが難しくなる。

【 0 0 2 4 】

(式 1) の含ホウ素化合物の重合体、(式 2) の化合物と(式 3) の化合物との混合物の重合体を得る方法は、公知の方法を用いて得ることができる。例えば、可視光、紫外線、電子線、熱等のエネルギーを使用し、適宜重合開始剤などを用いてもよい。イオン重合、ラジカル重合のいずれによっても上記重合体を得ることができる。

【 0 0 2 5 】

本発明において、(式 1) に示す含ホウ素化合物、または(式 2) と(式 3) に示す含ホウ素化合物の混合物よりその重合体を作成するに際して、重合開始剤を使用しても、使用しなくても良く、作業性や重合の速度の点からラジカル重合開始剤を使用した熱ラジカル重合が好ましい。

【 0 0 2 6 】

ラジカル重合開始剤としては、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)オクタン、*n*-ブチル-4, 4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バレレート、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、 α , α' -ビス(*t*-ブチルパーオキシ-*m*-イソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等の有機過酸化物や、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾ

ビス(2-メチル-N-フェニルプロピオンアミジン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[N-(4-クロロフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[N-ヒドロキシフェニル]-2-メチルプロピオンアミジン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(フェニルメチル)プロピオンアミジン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-プロペニル)プロピオンアミジン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[N-(2-ヒドロキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1H-1, 3-ジアゼピン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(5-ヒドロキシ-3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミド)ジハイドレート、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、ジメチル、2, 2'-アゾビスイソブチレート、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]等のアゾ化合物が挙げられる。

【0027】

ラジカル重合開始剤を用いた重合体の作製は、通常行われている温度範囲および重合時間で行うことができる。電気化学デバイスに用いられる部材を損なわな

い目的から、分解温度および速度の指標である10時間半減期温度範囲として30～90℃のラジカル重合開始剤を用いるのが好ましい。本発明における開始剤配合量は、前記重合性官能基1molに対し0.01mol%以上10mol%以下である。好ましくは0.1mol%以上5mol%以下である。

【0028】

本発明における電解質塩としては、本発明のオキシアルキレン基を有する含ホウ素化合物およびその化合物を重合させた高分子に可溶のものならば特に問わないが、以下に挙げるものが好ましい。即ち、金属陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、テトラフルオロホウ素酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、トリフルオロメタンスルフォニドイミド酸イオン、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、7, 7, 8, 8-テトラシアノ-p-キノジメタンイオン、低級脂肪族カルボン酸イオンから選ばれた陰イオンとからなる化合物が挙げられる。金属陽イオンとしてはLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca及びBa金属がある。電解質濃度はイオン伝導性高分子内オキシアルキレン基中エーテル酸素原子の総モル数に対して、モル比（電解質塩のモル数）／（オキシアルキレン基中エーテル酸素原子の総モル数）の値が0.0001～1、好ましくは0.001～0.5の範囲がよい。この値が1を超えると加工性、成形性及び得られた高分子電解質の機械的強度が低下する。

【0029】

さらに、本発明におけるリチウムを可逆的に吸蔵放出する正極としては、コバルト酸リチウム(LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム(LiNiO_2)などの層状化合物、あるいは一種以上の遷移金属を置換したもの、あるいはマンガン酸リチウム($\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (ただし $x=0\sim0.33$)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (ただし、MはNi, Co, Cr, Cu, Fe, Al, Mgより選ばれた少なくとも1種の金属を含み、 $x=0\sim0.33$, $y=0\sim1.0$, $2-x-y>0$)、 LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 , $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (ただし、MはCo, Ni, Fe, Cr, Zn, Taより選ばれた少なくとも1種の金属を含み

、 $x=0.01\sim0.1$), $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (ただし、MはFe, Co, Ni, Cu, Znより選ばれた少なくとも1種の金属を含み)、銅-リチウム酸化物(Li_2CuO_2)、あるいは LiV_3O_8 , LiFe_3O_4 , V_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ などのバナジウム酸化物、あるいは化学式ジスルフィド化合物、あるいは $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ などを含む混合物が挙げられる。

【0030】

また、本発明におけるリチウムを可逆的に吸蔵放出する負極としては、天然黒鉛、石油コークスや石炭ピッチコークス等から得られる易黒鉛化材料を2500℃以上の高温で熱処理したもの、メソフェーズカーボン或いは非晶質炭素、炭素繊維、リチウムと合金化する金属、あるいは炭素粒子表面に金属を担持した材料が用いられる。例えばリチウム、アルミニウム、スズ、ケイ素、インジウム、ガリウム、マグネシウムより選ばれた金属あるいは合金である。また、該金属または該金属の酸化物を負極として利用できる。

【0031】

本発明のリチウムイオン二次電池の用途は、特に限定されないが、例えばICカード、パーソナルコンピュータ、大型電子計算機、ノート型パソコン、ペン入力パソコン、ノート型ワープロ、携帯電話、携帯カード、腕時計、カメラ、電気シェーバ、コードレス電話、ファックス、ビデオ、ビデオカメラ、電子手帳、電卓、通信機能付き電子手帳、携帯コピー機、液晶テレビ、電動工具、掃除機、バーチャルリアリティ等の機能を有するゲーム機器、玩具、電動式自転車、医療介護用歩行補助機、医療介護用車椅子、医療介護用移動式ベッド、エスカレータ、エレベータ、フォークリフト、ゴルフカート、非常用電源、ロードコンディショナ、電力貯蔵システムなどの電源として使用することが出来る。また、民生用のほか、軍需用、宇宙用としても用いることが出来る。

【0032】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、本実施例では、特に断りの無い限り、アルゴン雰囲気下で試料調整およびイオン伝導度評価を行った。また、各実施例

および各比較例において電解質塩配合濃度はイオン伝導性高分子内オキシアルキレン基中エーテル酸素原子の総モル数に対して、モル比（電解質塩のモル数）／（オキシアルキレン基中エーテル酸素原子の総モル数）の値が 0. 1 2 5 になるよう調整した。また、本発明における実施例および比較例一覧表を表 1 に示した。

【 0 0 3 3 】

【表 1】

実施例	(式 1) モル数 (mmol)	(式 2) モル数 (mmol)	(式 3) モル数 (mmol)	オキシアルキレン基中酸素数				電解質塩		
				4	3	2		LiBF ₄	LiPF ₆	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂
1	10	—	—	○	—	—	—	○	—	—
2	10	—	—	○	—	—	—	—	○	—
3	10	—	—	○	—	—	—	—	—	○
4	10	—	—	—	○	—	—	○	—	—
5	10	—	—	—	○	—	—	—	○	—
6	10	—	—	—	—	○	—	○	—	—
7	10	—	—	—	—	○	—	—	○	—
8	10	—	—	—	—	○	—	○	—	—
9	10	—	—	—	—	—	○	—	—	○
10	—	10	10	○	—	—	—	○	—	—
11	—	10	10	○	—	—	—	—	○	—
12	—	10	10	○	—	—	—	○	—	—
13	—	10	10	—	○	—	—	—	○	—
14	—	10	10	—	○	—	—	○	—	—
15	—	10	10	—	—	○	—	—	○	—
16	—	10	10	—	—	○	—	○	—	—
17	—	10	10	—	—	—	○	—	—	○
18	—	10	10	—	—	—	—	○	—	—
19	—	10	20	○	—	—	—	—	○	—
20	—	10	20	○	—	—	—	○	—	—
21	—	10	20	○	—	—	—	—	○	—
22	—	10	20	—	○	—	—	○	—	—
23	—	10	20	—	○	—	—	—	○	—
24	—	10	20	—	—	○	—	○	—	—
25	—	10	20	—	—	○	—	—	○	—
26	—	10	20	—	—	○	—	○	—	—
27	—	10	20	—	—	○	—	—	○	—
比較例 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

表 1

【 0 0 3 4 】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

1. 電極の作製例

<正極>：セルシード（日本化学工業社製コバルト酸リチウム），SP270（日本黒鉛社製黒鉛）及びKF1120（呉羽化学工業社製ポリフッ化ビニリデン）とを80：10：10重量%の割合で混合し、N-メチル-2-ピロリドンに投入混合して、スラリー状の溶液を作製した。該スラリーを厚さ20 μ mのアルミニウム箔にドクターブレード法で塗布し、乾燥した。合剤塗布量は、150 g/m²であった。合剤かさ密度が3.0 g/cm³になるようにプレスし、1 cm×1 cmに切断して正極を作製した。

<負極>：カーボترونPE（呉羽化学工業社製非晶性カーボン）及びKF1120（呉羽化学工業社製ポリフッ化ビニリデン）とを90：10重量%の割合で混合し、N-メチル-2-ピロリドンに投入混合して、スラリー状の溶液を作製した。該スラリーを厚さ20 μ mの銅箔にドクターブレード法で塗布し、乾燥した。合剤塗布量は、70 g/m²であった。合剤かさ密度が1.0 g/cm³になるようにプレスし、1.2 cm×1.2 cmに切断して負極を作製した。

2. 評価方法

<イオン伝導度>：イオン伝導度の測定は、25℃において高分子電解質をステンレス鋼電極で挟み込むことで電気化学セルを構成し、電極間に交流を印加して抵抗成分を測定する交流インピーダンス法を用いて行い、コール・コールプロットの実数インピーダンス切片から計算した。

<電池充放電条件>：充放電器（東洋システム社製TOSCAT3000）を用い、25℃において電流密度0.5 mA/cm²で充放電を行った。4.2 V まで定電流充電を行い、電圧が4.2 V に達した後、12時間定電圧充電を行った。さらに放電終止電圧3.5 V に至るまで定電流放電を行った。最初の放電で得られた容量を、初回放電容量とした。上記条件での充電・放電を1サイクルとして、初回放電容量の70%以下に至るまで充放電を繰り返し、その回数をサイクル特性とした。また、電流密度1 mA/cm²で4.2 V まで定電流充電を行い、電圧が

4.2 Vに達した後、12時間定電圧充電を行った。さらに放電終止電圧3.5 Vに至るまで定電流放電を行った。得られた容量と、前述の充放電サイクルで得られた初回サイクル容量と比較して、その比率を高速充放電特性とした。

【0035】

(実施例1)

ジブチレングリコールモノメタクリレート230 g (1.0モル)とトリブチレングリコールモノメチルエーテル496 g (2.0モル)にホウ酸トリメチル207.6 g (2.0モル)を加えた。攪拌しながら乾燥空気雰囲気下60℃で1時間保持した後、75℃まで昇温させ、75℃になった後系内を徐々に減圧した。圧力が2.67 kPa (20 mmHg)以下の状態を6時間保持し、ホウ酸エステル交換反応の進行に伴って発生する揮発分および過剰のホウ酸トリメチルを除去した。その後ろ過して(式1)に示す重合性含ホウ素化合物A 720 gを得た。得られた重合性含ホウ素化合物Aの赤外吸収スペクトルを測定し、 3300 cm^{-1} の水酸基に由来する吸収帯の消失が確かめられた。次に、重合性含ホウ素化合物A 7.34 g (10 mmol)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル7.34 mg、および電解質塩として LiBF_4 を混合した。続いて、この溶液をポリテトラフロロエチレン製ボート中に流し込み、80℃で6時間保持することで高分子電解質を得た。このようにして得られた電解質の膜を直径1 cmの円盤状に切り抜き、これを一對のステンレス電極に挟み込んだ後、25℃で前記のイオン伝導度測定法によりイオン伝導度を求めた。イオン伝導度は 1.1 mS/cm であり、後述する比較例1~2に比べて高いイオン伝導度を得られた。また、この溶液を前記記載の方法で作製した正極および負極上にキャストし、80℃で6時間保持することで、正極及び負極上に高分子電解質を作製した。さらに、これら正極及び負極を重ねあわせ、0.1 MPaの荷重をかけ80℃で6時間保持することで張り合わせた。次いで、図1に示すように、正極1および負極2にステンレス端子5, 6を取り付け、袋状のアルミラミネートフィルム7に挿入した。作製した電池の初回放電容量は1.0 mAhであり、サイクル特性は138回であった。また、高率放電特性は80%であり、後述する比較例1~2に比べて初回放電容量、サイクル特性および高率放電特性に優れた電池が得られた。

また、作製した電池のアルミラミネートフィルムを剥がした結果、電池内部での電解液の流動性は見られなかった。

【 0 0 3 6 】

(実施例 2)

実施例 1 において、電解質塩として LiBF_4 の代わりに LiPF_6 を用いること以外は、実施例 1 と全く同様に行い、高分子電解質及び電池を作製した。高分子電解質のイオン伝導度は 1.2 mS/cm であり、後述する比較例 1～2 に比べて高いイオン伝導度を得られた。また作製した電池の初回放電容量は 1.0 mAh であり、サイクル特性は 138 回であった。また、高率放電特性は 80% であり、後述する比較例 1～2 に比べて初回放電容量、サイクル特性および高率放電特性に優れた電池を得られた。作製した電池のアルミラミネートフィルムを剥がした結果、電池内部での電解液の流動性は見られなかった。

【 0 0 3 7 】

(実施例 3)

実施例 1 において、電解質塩として LiBF_4 の代わりに $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を用いること以外は、実施例 1 と全く同様に行い、高分子電解質及び電池を得た。高分子電解質のイオン伝導度は 1.4 mS/cm であり、後述する比較例 1～2 に比べて高いイオン伝導度を得られた。また、作成した電池の初回放電容量は 1.0 mAh であり、サイクル特性は 138 回であった。また、高率放電特性は 80% であり、後述する比較例 1～2 に比べて初回放電容量、サイクル特性および高率放電特性に優れた電池を得られた。作製した電池のアルミラミネートフィルムを剥がした結果、電池内部での電解液の流動性は見られなかった。

【 0 0 3 8 】

(実施例 4)

ジプロピレングリコールモノメタクリレート 202 g (1.0 モル) とトリプロピレングリコールモノメチルエーテル 412 g (2.0 モル) にホウ酸トリメチル 207.6 g (2.0 モル) を加えた。攪拌しながら乾燥空気雰囲気下 60°C で 1 時間保持した後、 75°C まで昇温させ、 75°C になった後系内を徐々に減圧した。圧力が 2.67 kPa (20 mmHg) 以下の状態を 6 時間保持し、ホ

ウ酸エステル交換反応の進行に伴って発生する揮発分および過剰のホウ酸トリメチルを除去した。その後ろ過して（式 1）に示す重合性含ホウ素化合物 B 6 1 0 g を得た。得られた重合性含ホウ素化合物 B の赤外吸収スペクトルを測定し、 3300 cm^{-1} の水酸基に由来する吸収帯の消失が確かめられた。次に、重合性含ホウ素化合物 B 6. 2 2 g (10 mmol)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 6. 2 2 mg、および電解質塩として LiBF_4 を混合した。続いて、この溶液を用いて実施例 1 の方法により高分子電解質を作製し、実施例 1 の方法に従ってイオン伝導度を測定した。イオン伝導度は 1.4 mS/cm であり、後述する比較例 1 ~ 2 に比べて高いイオン伝導度が得られた。また、この溶液を前記記載の方法で作製した正極および負極上にキャストし、 80°C で 6 時間保持することで、正極及び負極上に高分子電解質を作製した。さらに、これら正極及び負極を重ねあわせ、 0.1 MPa の荷重をかけ 80°C で 6 時間保持することで張り合わせた。次いで、図 1 に示すように、正極 1 および負極 2 にステンレス端子 5, 6 を取り付け、袋状のアルミラミネートフィルム 7 に挿入した。作製した電池の初回放電容量は 1.0 mAh であり、サイクル特性は 140 回であった。また、高率放電特性は 80 % であり、後述する比較例 1 ~ 2 に比べて初回放電容量、サイクル特性および高率放電特性に優れた電池が得られた。作製した電池のアルミラミネートフィルムを剥がした結果、電池内部での電解液の流動性は見られなかった。

【 0 0 3 9 】

(実施例 5)

実施例 4 において、電解質塩として LiBF_4 の代わりに LiPF_6 を用いること以外は、実施例 4 と全く同様に行い、高分子電解質及び電池を作製した。イオン伝導度は 1.4 mS/cm であり、後述する比較例 1 ~ 2 に比べて高いイオン伝導度が得られた。また、作製した電池の初回放電容量は 1.0 mAh であり、サイクル特性は 140 回であった。また、高率放電特性は 85 % であり、後述する比較例 1 ~ 2 に比べて初回放電容量、サイクル特性および高率放電特性に優れた電池が得られた。作製した電池のアルミラミネートフィルムを剥がした結果、電池内部での電解液の流動性は見られなかった。

【0040】

(実施例6)

実施例4において、電解質塩として LiBF_4 の代わりに $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を用いること以外は、実施例4と全く同様に行い、高分子電解質及び電池を作製した。高分子電解質のイオン伝導度は 1.5 mS/cm であり、後述する比較例1～2に比べて高いイオン伝導度が得られた。また、作製した電池の初回放電容量は 1.0 mAh であり、サイクル特性は140回であった。また、高率放電特性は85%であり、後述する比較例1～2に比べて初回放電容量、サイクル特性および高率放電特性に優れた電池が得られた。作製した電池のアルミラミネートフィルムを剥がした結果、電池内部での電解液の流動性は見られなかった。

【0041】

(実施例7)

ジエチレングリコールモノメタクリレート 174 g (1.0モル)とトリエチレングリコールモノメチルエーテル 328 g (2.0モル)にホウ酸トリメチル 207.6 g (2.0モル)を加えた。攪拌しながら乾燥空気雰囲気下 60°C で1時間保持した後、 75°C まで昇温させ、 75°C になった後系内を徐々に減圧した。圧力が 2.67 kPa (20 mmHg)以下の状態を6時間保持し、ホウ酸エステル交換反応の進行に伴って発生する揮発分および過剰のホウ酸トリメチルを除去した。その後ろ過して(式1)に示す重合性含ホウ素化合物C 495 g を得た。得られた重合性含ホウ素化合物Cの赤外吸収スペクトルを測定し、 3300 cm^{-1} の水酸基に由来する吸収帯の消失が確かめられた。次に、重合性含ホウ素化合物C 5.10 g (10 mmol)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 5.10 mg 、および電解質塩として LiBF_4 を混合した。続いて、この溶液を用いて実施例1の方法に従って高分子電解質を得、実施例1の方法に従ってイオン伝導度を求めた。イオン伝導度は 1.6 mS/cm であり、後述する比較例1～2に比べて高いイオン伝導度が得られた。また、この溶液を前記記載の方法で作製した正極および負極上にキャストし、 80°C で6時間保持することで、正極及び負極上に高分子電解質を作製した。さらに、これら正極及び負極を重ねあわせ、 0.1 MPa の荷重をかけ 80°C で6時間保持することで張り合わせた。

。次いで、図 1 に示すように、正極 1 および負極 2 にステンレス端子 5, 6 を取り付け、袋状のアルミラミネートフィルム 7 に挿入した。作製した電池の初回放電容量は 1. 0 m A h であり、サイクル特性は 1 5 0 回であった。また、高率放電特性は 8 5 % であり、後述する比較例 1 ~ 2 に比べて初回放電容量、サイクル特性および高率放電特性に優れた電池が得られた。作製した電池のアルミラミネートフィルムを剥がした結果、電池内部での電解液の流動性は見られなかった。

【 0 0 4 2 】

(実施例 8)

実施例 7 において、電解質塩として LiBF_4 の代わりに LiPF_6 を用いること以外は、実施例 7 と全く同様に行い、高分子電解質及び電池を作製した。高分子電解質のイオン伝導度は 1. 8 m S / c m であり、後述する比較例 1 ~ 2 に比べて高いイオン伝導度が得られた。また、作製した電池の初回放電容量は 1. 0 m A h であり、サイクル特性は 1 5 0 回であった。また、高率放電特性は 8 5 % であり、後述する比較例 1 ~ 2 に比べて初回放電容量、サイクル特性および高率放電特性に優れた電池が得られた。作製した電池のアルミラミネートフィルムを剥がした結果、電池内部での電解液の流動性は見られなかった。

【 0 0 4 3 】

(実施例 9)

実施例 7 において、電解質塩として LiBF_4 の代わりに $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を用いること以外は、実施例 7 と全く同様に行い、高分子電解質及び電池を作製した。高分子電解質のイオン伝導度は 2. 0 m S / c m であり、後述する比較例 1 ~ 2 に比べて高いイオン伝導度が得られた。作製した電池の初回放電容量は 1. 0 m A h であり、サイクル特性は 1 5 0 回であった。また、高率放電特性は 8 5 % であり、後述する比較例 1 ~ 2 に比べて初回放電容量、サイクル特性および高率放電特性に優れた電池が得られた。作製した電池のアルミラミネートフィルムを剥がした結果、電池内部での電解液の流動性は見られなかった。

【 0 0 4 4 】

(実施例 1 0)

ジブチレングリコールモノメタクリレート 6 9 0 g (3. 0 m o l) にホウ酸

トリメチル 207.6 g (2.0 mol) を加えた。攪拌しながら乾燥空気雰囲気下 60℃ まで昇温させた。60℃ で 1 時間保持した後、75℃ まで昇温させ、75℃ になった後系内を徐々に減圧した。圧力が 2.67 kPa (20 mmHg) 以下の状態を 6 時間保持し、ホウ酸エステル交換反応の進行に伴って発生する揮発分および過剰のホウ酸トリメチルを除去した。その後ろ過して (式 2) に示す重合性含ホウ素化合物 (ジブチレングリコールモノメタクリレートのホウ酸エステル化物) D 685 g を得た。得られた重合性含ホウ素化合物 D の赤外吸収スペクトルを測定し、 3300 cm^{-1} の水酸基に由来する吸収帯の消失が確かめられた。

【0045】

次に、トリブチレングリコールモノメチルエーテル 744 g (3.0 mol) にホウ酸トリメチル 207.6 g (2.0 mol) を加えた。攪拌しながら乾燥窒素雰囲気下 60℃ まで昇温させた。60℃ で 1 時間保持した後、120℃ まで 1 時間かけて昇温させ、120℃ になった後系内を徐々に減圧した。圧力が 2.67 kPa (20 mmHg) 以下の状態を 3 時間保持し、ホウ酸エステル交換反応の進行に伴って発生する揮発分および過剰のホウ酸トリメチルを除去した。その後ろ過して (式 3) に示す含ホウ素化合物 (トリブチレングリコールモノメチルエーテルのホウ酸エステル化物) E 740 g を得た。得られた重合性含ホウ素化合物 E の赤外吸収スペクトルを測定し、 3300 cm^{-1} の水酸基に由来する吸収帯の消失が確かめられた。

【0046】

次に、重合性含ホウ素化合物 (ジブチレングリコールモノメタクリレートのホウ酸エステル化物) D 6.98 g (10 mmol) と含ホウ素化合物 (トリブチレングリコールモノメチルエーテルのホウ酸エステル化物) E 7.52 g (10 mmol)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 6.98 mg、および電解質塩として LiBF_4 を混合した。続いて、この溶液を用いて実施例 1 と同じ方法で高分子電解質を作製し、そのイオン伝導度を求めた。イオン伝導度は 1.1 mS/cm であり、後述する比較例 1 ~ 2 に比べて高いイオン伝導度を得られた。また、この溶液を前記記載の方法で作製した正極および負極上にキャストし、

80℃で6時間保持することで、正極及び負極上に高分子電解質を作製した。さらに、これら正極及び負極を重ねあわせ、0.1MPaの荷重をかけ80℃で6時間保持することで張り合わせた。次いで、図1に示すように、正極1および負極2にステンレス端子5, 6を取り付け、袋状のアルミラミネートフィルム7に挿入した。作製した電池の初回放電容量は1.1mAhであり、サイクル特性は150回であった。また、高率放電特性は88%であり、後述する比較例1~2に比べて初回放電容量、サイクル特性および高率放電特性に優れた電池が得られた。作製した電池のアルミラミネートフィルムを剥がした結果、電池内部での電解液の流動性は見られなかった。

【0047】

(実施例11)

実施例10において、電解質塩として LiBF_4 の代わりに LiPF_6 を用いること以外は、実施例10と全く同様に行い、高分子電解質及び電池を作製した。高分子電解質のイオン伝導度は1.1mS/cmであり、後述する比較例1~2に比べて高いイオン伝導度が得られた。作製した電池の初回放電容量は1.1mAhであり、サイクル特性は175回であった。また、高率放電特性は88%であり、後述する比較例1~2に比べて初回放電容量、サイクル特性および高率放電特性に優れた電池が得られた。作製した電池のアルミラミネートフィルムを剥がした結果、電池内部での電解液の流動性は見られなかった。

【0048】

(実施例12)

実施例10において、電解質塩として LiBF_4 の代わりに $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を用いること以外は、実施例10と全く同様に行い、高分子電解質及び電池を作製した。高分子電解質のイオン伝導度は1.1mS/cmであり、後述する比較例1~2に比べて高いイオン伝導度が得られた。作製した電池の初回放電容量は1.1mAhであり、サイクル特性は175回であった。また、高率放電特性は88%であり、後述する比較例1~2に比べて初回放電容量、サイクル特性および高率放電特性に優れた電池が得られた。作製した電池のアルミラミネートフィルムを剥がした結果、電池内部での電解液の流動性は見られなかった。

【0049】

(実施例13)

ジプロピレングリコールモノメタクリレート606 g (3.0 mol) にホウ酸トリメチル207.6 g (2.0 mol) を加えた。攪拌しながら乾燥空気雰囲気下60℃まで昇温させた。60℃で1時間保持した後、75℃まで昇温させ、75℃になった後系内を徐々に減圧した。圧力が2.67 kPa (20 mmHg) 以下の状態を6時間保持し、ホウ酸エステル交換反応の進行に伴って発生する揮発分および過剰のホウ酸トリメチルを除去した。その後ろ過して(式2)に示す重合性含ホウ素化合物(ジプロピレングリコールモノメタクリレートのホウ酸エステル化物) F 600 g を得た。得られた重合性含ホウ素化合物Fの赤外吸収スペクトルを測定し、 3300 cm^{-1} の水酸基に由来する吸収帯の消失が確かめられた。

【0050】

次に、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル618 g (3.0 mol) にホウ酸トリメチル207.6 g (2.0 mol) を加えた。攪拌しながら乾燥窒素雰囲気下60℃まで昇温させた。60℃で1時間保持した後、120℃まで1時間かけて昇温させ、120℃になった後系内を徐々に減圧した。圧力が2.67 kPa (20 mmHg) 以下の状態を3時間保持し、ホウ酸エステル交換反応の進行に伴って発生する揮発分および過剰のホウ酸トリメチルを除去した。その後ろ過して(式3)に示す含ホウ素化合物(トリプロピレングリコールモノメチルエーテルのホウ酸エステル化物) G 610 g を得た。得られた重合性含ホウ素化合物Gの赤外吸収スペクトルを測定し、 3300 cm^{-1} の水酸基に由来する吸収帯の消失が確かめられた。

【0051】

次に、重合性含ホウ素化合物(ジプロピレングリコールモノメタクリレートのホウ酸エステル化物) F 6.14 g (1.0 mmol) と含ホウ素化合物(トリプロピレングリコールモノメチルエーテルのホウ酸エステル化物) G 6.26 g (1.0 mmol)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル6.14 mg、および電解質塩として LiBF_4 を混合した。続いて、この溶液を用いて実施例1と同

じ方法により高分子電解質を得、そのイオン伝導度を実施例 1 と同じ方法により求めた。イオン伝導度は 1.2 mS/cm であり、後述する比較例 1 ～ 2 に比べて高いイオン伝導度が得られた。続いて、この溶液を前記記載の方法で作製した正極および負極上にキャストし、 80°C で 6 時間保持することで、正極及び負極上に高分子電解質を作製した。さらに、これら正極及び負極を重ねあわせ、 0.1 MPa の荷重をかけ 80°C で 6 時間保持することで張り合わせた。次いで、図 1 に示すように、正極 1 および負極 2 にステンレス端子 5, 6 を取り付け、袋状のアルミラミネートフィルム 7 に挿入した。作製した電池の初回放電容量は 1.2 mAh であり、サイクル特性は 175 回であった。また、高率放電特性は 88 % であり、後述する比較例 1 ～ 2 に比べて初回放電容量、サイクル特性および高率放電特性に優れた電池が得られた。また、作製した電池のアルミラミネートフィルムを剥がした結果、電池内部での電解液の流動性は見られなかった。

【 0 0 5 2 】

(実施例 1 4)

実施例 1 3 において、電解質塩として LiBF_4 の代わりに LiPF_6 を用いること以外は、実施例 1 3 と全く同様に行い、高分子電解質及び電池を作製した。高分子電解質のイオン伝導度は 1.2 mS/cm であり、後述する比較例 1 ～ 2 に比べて高いイオン伝導度が得られた。また、作製した電池の初回放電容量は 1.2 mAh であり、サイクル特性は 188 回であった。また、高率放電特性は 90 % であり、後述する比較例 1 ～ 2 に比べて初回放電容量、サイクル特性および高率放電特性に優れた電池が得られた。作製した電池のアルミラミネートフィルムを剥がした結果、電池内部での電解液の流動性は見られなかった。

【 0 0 5 3 】

(実施例 1 5)

実施例 1 3 において、電解質塩として LiBF_4 の代わりに $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を用いること以外は、実施例 1 3 と全く同様に行い、高分子電解質及び電池を作製した。高分子電解質のイオン伝導度は 1.2 mS/cm であり、後述する比較例 1 ～ 2 に比べて高いイオン伝導度が得られた。作製した電池の初回放電容量は 1.2 mAh であり、サイクル特性は 188 回であった。また、高率放電特

性は90%であり、後述する比較例1～2に比べて初回放電容量、サイクル特性および高率放電特性に優れた電池が得られた。作製した電池のアルミラミネートフィルムを剥がした結果、電池内部での電解液の流動性は見られなかった。

【0054】

(実施例16)

ジエチレングリコールモノメタクリレート522g (3.0mol) にホウ酸トリメチル207.6g (2.0mol) を加えた。攪拌しながら乾燥空気雰囲気下60℃まで昇温させた。60℃で1時間保持した後、75℃まで昇温させ、75℃になった後系内を徐々に減圧した。圧力が2.67kPa (20mmHg) 以下の状態を6時間保持し、ホウ酸エステル交換反応の進行に伴って発生する揮発分および過剰のホウ酸トリメチルを除去した。その後ろ過して(式2)に示す重合性含ホウ素化合物(ジエチレングリコールモノメタクリレートのホウ酸エステル化物) H51.5gを得た。得られた重合性含ホウ素化合物Hの赤外吸収スペクトルを測定した結果、 3300 cm^{-1} の水酸基に由来する吸収帯の消失が確かめられた。

【0055】

次に、トリエチレングリコールモノメチルエーテル492g (3.0mol) にホウ酸トリメチル207.6g (2.0mol) を加えた。攪拌しながら乾燥窒素雰囲気下60℃まで昇温させた。60℃で1時間保持した後、120℃まで1時間かけて昇温させ、120℃になった後系内を徐々に減圧した。圧力が2.67kPa (20mmHg) 以下の状態を3時間保持し、ホウ酸エステル交換反応の進行に伴って発生する揮発分および過剰のホウ酸トリメチルを除去した。その後ろ過して(式3)に示す含ホウ素化合物(トリエチレングリコールモノメチルエーテルのホウ酸エステル化物) I48.5gを得た。得られた重合性含ホウ素化合物Iの赤外吸収スペクトルを測定し、 3300 cm^{-1} の水酸基に由来する吸収帯の消失が確かめられた。

【0056】

次に、重合性含ホウ素化合物(ジエチレングリコールモノメタクリレートのホウ酸エステル化物) H5.30g (10mmol) と含ホウ素化合物(トリエチ

レングリコールモノメチルエーテルのホウ酸エステル化物) 15.00 g (10 mmol)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 5.30 mg、および電解質塩として LiBF_4 を混合した。続いて、この溶液を用いて実施例 1 と同じ方法で高分子電解質を得、イオン伝導度を求めた。イオン伝導度は 1.3 mS/cm であり、後述する比較例 1 ~ 2 に比べて高いイオン伝導度が得られた。また、作製した正極および負極上にキャストし、 80°C で 6 時間保持することで、正極及び負極上に高分子電解質を作製した。さらに、これら正極及び負極を重ねあわせ、 0.1 MPa の荷重をかけ 80°C で 6 時間保持することで張り合わせた。次いで、図 1 に示すように、正極 1 および負極 2 にステンレス端子 5, 6 を取り付け、袋状のアルミラミネートフィルム 7 に挿入した。作製した電池の初回放電容量は 1.3 mAh であり、サイクル特性は 188 回であった。また、高率放電特性は 90% であり、後述する比較例 1 ~ 2 に比べて初回放電容量、サイクル特性および高率放電特性に優れた電池が得られた。また、作製した電池のアルミラミネートフィルムを剥がした結果、電池内部での電解液の流動性は見られなかった。

【0057】

(実施例 17)

実施例 16 において、電解質塩として LiBF_4 の代わりに LiPF_6 を用いること以外は、実施例 16 と全く同様に行い、高分子電解質及び電池を作製した。高分子電解質のイオン伝導度は 1.3 mS/cm であり、後述する比較例 1 ~ 2 に比べて高いイオン伝導度が得られた。また、作製した電池の初回放電容量は 1.3 mAh であり、サイクル特性は 190 回であった。また、高率放電特性は 92% であり、後述する比較例 1 ~ 2 に比べて初回放電容量、サイクル特性および高率放電特性に優れた電池が得られた。作製した電池のアルミラミネートフィルムを剥がした結果、電池内部での電解液の流動性は見られなかった。

【0058】

(実施例 18)

実施例 16 において、電解質塩として LiBF_4 の代わりに $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を用いること以外は、実施例 16 と全く同様に行い、高分子電解質及び電池

を作製した。高分子電解質のイオン伝導度は 1.3 mS/cm であり、後述する比較例 1～2 に比べて高いイオン伝導度が得られた。また、作製した電池の初回放電容量は 1.3 mAh であり、サイクル特性は 200 回であった。また、高率放電特性は 92% であり、後述する比較例 1～2 に比べて初回放電容量、サイクル特性および高率放電特性に優れた電池が得られた。作製した電池のアルミラミネートフィルムを剥がした結果、電池内部での電解液の流動性は見られなかった。

【0059】

(実施例 19)

実施例 10 において、含ホウ素化合物（トリブチレングリコールモノメチルエーテルのホウ酸エステル化物）E 配合量を 7.52 g (10 mmol) にかえて 15.0 g (20 mmol) とすること以外は、実施例 10 と全く同様に行い、高分子電解質及び電池を作製した。高分子電解質のイオン伝導度は 1.4 mS/cm であり、後述する比較例 1～2 に比べて高いイオン伝導度が得られた。また、作製した電池の初回放電容量は 1.4 mAh であり、サイクル特性は 210 回であった。また、高率放電特性は 92% であり、後述する比較例 1～2 に比べて初回放電容量、サイクル特性および高率放電特性に優れた電池が得られた。作製した電池のアルミラミネートフィルムを剥がした結果、電池内部での電解液の流動性は見られなかった。

【0060】

(実施例 20)

実施例 19 において、電解質塩として LiBF_4 の代わりに LiPF_6 を用いること以外は、実施例 19 と全く同様に行い、高分子電解質及び電池を作製した。高分子電解質のイオン伝導度は 1.4 mS/cm であり、後述する比較例 1～2 に比べて高いイオン伝導度が得られた。また、作製した電池の初回放電容量は 1.4 mAh であり、サイクル特性は 210 回であった。また、高率放電特性は 92% であり、後述する比較例 1～2 に比べて初回放電容量、サイクル特性および高率放電特性に優れた電池が得られた。作製した電池のアルミラミネートフィルムを剥がした結果、電池内部での電解液の流動性は見られなかった。

【0061】

(実施例21)

実施例19において、電解質塩として LiBF_4 の代わりに $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を用いること以外は、実施例19と全く同様に行い、高分子電解質及び電池を作製した。高分子電解質のイオン伝導度は 1.6 mS/cm であり、後述する比較例1～2に比べて高いイオン伝導度が得られた。また、作製した電池の初回放電容量は 1.6 mAh であり、サイクル特性は215回であった。また、高率放電特性は95%であり、後述する比較例1～2に比べて初回放電容量、サイクル特性および高率放電特性に優れた電池が得られた。作製した電池のアルミラミネートフィルムを剥がした結果、電池内部での電解液の流動性は見られなかった。

【0062】

(実施例22)

実施例13において、含ホウ素化合物（トリプロピレングリコールモノメチルエーテルのホウ酸エステル化物）G配合量を 6.26 g （ 10 mmol ）にかえて 12.5 g （ 20 mmol ）とすること以外は、実施例13と全く同様に行い、高分子電解質及び電池を作製した。高分子電解質のイオン伝導度は 1.6 mS/cm であり、後述する比較例1～2に比べて高いイオン伝導度が得られた。また、作製した電池の初回放電容量は 1.6 mAh であり、サイクル特性は215回であった。また、高率放電特性は95%であり、後述する比較例1～2に比べて初回放電容量、サイクル特性および高率放電特性に優れた電池が得られた。作製した電池のアルミラミネートフィルムを剥がした結果、電池内部での電解液の流動性は見られなかった。

【0063】

(実施例23)

実施例22において、電解質塩として LiBF_4 の代わりに LiPF_6 を用いること以外は、実施例22と全く同様に行い、高分子電解質及び電池を作製した。高分子電解質のイオン伝導度は 1.6 mS/cm であり、後述する比較例1～2に比べて高いイオン伝導度が得られた。作製した電池の初回放電容量は 1.6 m

A h であり、サイクル特性は 2 2 5 回であった。また、高率放電特性は 9 5 % であり、後述する比較例 1 ~ 2 に比べて初回放電容量、サイクル特性および高率放電特性に優れた電池が得られた。作製した電池のアルミラミネートフィルムを剥がした結果、電池内部での電解液の流動性は見られなかった。

【 0 0 6 4 】

(実施例 2 4)

実施例 2 2 において、電解質塩として LiBF_4 の代わりに $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を用いること以外は、実施例 2 2 と全く同様に行い、高分子電解質及び電池を作製した。高分子電解質イオン伝導度は 1.8 mS/cm であり、後述する比較例 1 ~ 2 に比べて高いイオン伝導度を得られた。作製した電池の初回放電容量は 1.8 mAh であり、サイクル特性は 2 2 5 回であった。高率放電特性は 9 5 % であり、後述する比較例 1 ~ 2 に比べて初回放電容量、サイクル特性および高率放電特性に優れた電池が得られた。また、作製した電池のアルミラミネートフィルムを剥がした結果、電池内部での電解液の流動性は見られなかった。

【 0 0 6 5 】

(実施例 2 5)

実施例 1 6 において、含ホウ素化合物（トリエチレングリコールモノメチルエーテルのホウ酸エステル化物）I 配合量を 5.00 g (10 mmol) にかえて 10.0 g (20 mmol) とすること以外は、実施例 1 6 と全く同様に行い、高分子電解質及び電池を作製した。高分子電解質のイオン伝導度を実施例 1 と同じ方法で測定した。イオン伝導度は 1.8 mS/cm であり、後述する比較例 1 ~ 2 に比べて高いイオン伝導度を得られた。作製した電池の初回放電容量は 1.8 mAh であり、サイクル特性は 2 4 0 回であった。また、高率放電特性は 9 5 % であり、後述する比較例 1 ~ 2 に比べて初回放電容量、サイクル特性および高率放電特性に優れた電池が得られた。また、作製した電池のアルミラミネートフィルムを剥がした結果、電池内部での電解液の流動性は見られなかった。

【 0 0 6 6 】

(実施例 2 6)

実施例 2 5 において、電解質塩として LiBF_4 の代わりに LiPF_6 を用いる

こと以外は、実施例 2 5 と全く同様に行い、高分子電解質及び電池を作製した。高分子電解質のイオン伝導度は 1.8 mS/cm であり、後述する比較例 1 ～ 2 に比べて高いイオン伝導度が得られた。また、作製した電池の初回放電容量は 1.8 mAh であり、サイクル特性は 240 回であった。高率放電特性は 95% であり、後述する比較例 1 ～ 2 に比べて初回放電容量、サイクル特性および高率放電特性に優れた電池が得られた。また、作製した電池のアルミラミネートフィルムを剥がした結果、電池内部での電解液の流動性は見られなかった。

【0067】

(実施例 2 7)

実施例 2 5 において、電解質塩として LiBF_4 の代わりに $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を用いること以外は、実施例 2 5 と全く同様に行い、高分子電解質及び電池を作製した。高分子電解質のイオン伝導度は 2.0 mS/cm であり、後述する比較例 1 ～ 2 に比べて高いイオン伝導度が得られた。作製した電池の初回放電容量は 1.8 mAh であり、サイクル特性は 250 回であった。また、高率放電特性は 95% であり、後述する比較例 1 ～ 2 に比べて初回放電容量、サイクル特性および高率放電特性に優れた電池が得られた。また、作製した電池のアルミラミネートフィルムを剥がした結果、電池内部での電解液の流動性は見られなかった。

【0068】

(比較例 1)

(比較例 1)

出発物質として日本油脂(株)製ブレンマー PE-350 (ポリエチレングリコール (350) モノメタクリレート) 1308 g (3.0 モル) に無水ホウ酸 34.8 g (0.5 モル) を加え、乾燥空気雰囲気下 70°C まで昇温させた。 70°C となったのちに系内を徐々に減圧し、圧力 2.67 kPa (20 mmHg) 以下の状態を 15 時間保持し、反応の進行に伴って発生する水を除去した。その後濾過することで重合性含ホウ素化合物 J が得られた。次に、重合性含ホウ素化合物 J 4.00 g に、電解質塩として $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を 2.58 g 添加し、均一に溶解させた後、この溶液を用いて実施例 1 と同じ方法で高分子電解質のイオン伝導度を測定した。イオン伝導度は 0.025 mS/cm であった。ま

た、この溶液を前記記載の方法で作製した正極および負極上にキャストし、80℃で6時間保持することで、正極及び負極上に高分子電解質を作製した。さらに、これら正極及び負極を重ねあわせ、0.1 MPaの荷重をかけ80℃で6時間保持することで張り合わせた。次いで、図1に示すように、正極1および負極2にステンレス端子5, 6を取り付け、袋状のアルミラミネートフィルム7に挿入した。作製した電池の初回放電容量は0.00009 mAhであり、サイクル特性は3回であった。また、高率放電特性は5%であった。作製した電池のアルミラミネートフィルムを剥がした結果、電池内部での電解液の流動性は見られなかった。

【0069】

(比較例2)

出発物質として分子量550のメトキシポリエチレングリコール550 g (1.0 mol) に無水ホウ酸11.6 g (0.167 mol) を加え、窒素ガス雰囲気下110℃まで昇温させた。110℃となったのちに系内を徐々に減圧し、圧力2.67 kPa (20 mmHg) 以下の状態を3時間保持し、反応の進行に伴って発生する水を除去した。その後濾過することで含ホウ素化合物Kが得られた。次に、含ホウ素化合物K 2.00 g に対して、重合性含ホウ素化合物J 2.00 g を混合し、電解質塩として $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を2.81 g 添加し、均一に溶解させた後、この溶液を用いて実施例1と同じ方法で得た電解質のイオン伝導度を実施例1と同じ方法で測定した。イオン伝導度は0.020 mS/cmであった。また、この溶液を前記記載の方法で作製した正極および負極上にキャストし、80℃で6時間保持することで、正極及び負極上に高分子電解質を作製した。さらに、これら正極及び負極を重ねあわせ、0.1 MPaの荷重をかけ80℃で6時間保持することで張り合わせた。次いで、図1に示すように、正極1および負極2にステンレス端子5, 6を取り付け、袋状のアルミラミネートフィルム7に挿入した。作製した電池の初回放電容量は0.00009 mAhであり、サイクル特性は10回であった。また、高率放電特性は10%であった。作製した電池のアルミラミネートフィルムを剥がした結果、電池内部での電解液の流動性は見られなかった。

【 0 0 7 0 】

以上説明した実施例と比較例について整理すると、表 2 のとおりである。

【 0 0 7 1 】

【表 2】

表 2

実施例	イオン伝導度 (mS/cm)	初回放電 容量(mAh)	サイクル 寿命(回)	高率 放電特性(%)
1	1.1	1	138	80
2	1.2	1	138	80
3	1.4	1	138	80
4	1.4	1	140	80
5	1.4	1	140	85
6	1.5	1	140	85
7	1.6	1	150	85
8	1.8	1	150	85
9	2	1	150	85
10	1.1	1.1	150	88
11	1.1	1.1	175	88
12	1.1	1.1	175	88
13	1.2	1.2	175	88
14	1.2	1.2	188	90
15	1.2	1.2	188	90
16	1.3	1.3	188	90
17	1.3	1.3	190	92
18	1.3	1.3	200	92
19	1.4	1.4	210	92
20	1.4	1.4	210	92
21	1.6	1.6	215	95
22	1.6	1.6	215	95
23	1.6	1.6	225	95
24	1.8	1.8	225	95
25	1.8	1.8	240	95
26	1.8	1.8	240	95
27	2	1.8	250	95
比較例 1	0.025	0.00009	3	5
比較例 2	0.02	0.0009	10	10

【 0 0 7 2 】

【発明の効果】

本発明によれば、初回充放電容量、サイクル寿命に優れ、また高率放電特性に優れた高出力電池を得ることが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例で用いた試験用電池の構造を示す模式斜視図である。

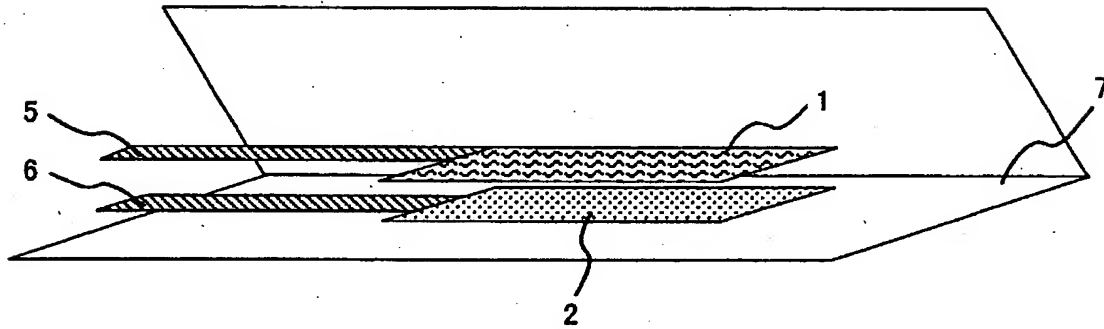
【符合の説明】

1・・・正極、2・・・負極、5・・・正極ステンレス端子、6・・・負極ステンレス端子、7・・・アルミラミネートフィルム。

【書類名】 図面

【図 1】

図 1



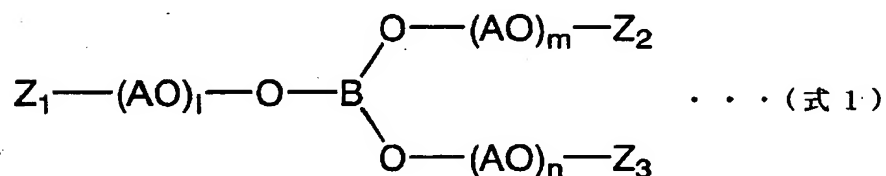
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高出力リチウム二次電池を提供すること。

【解決手段】 リチウムを可逆的に吸蔵放出する正極および負極と、電解質とを備えたりチウム二次電池において、前記電解質が、(式1)に示す含ホウ素化合物又はその重合体、あるいは(式2)と(式3)の共重合体と電解質塩を含む電解質であることを特徴とするリチウム二次電池。

【化5】



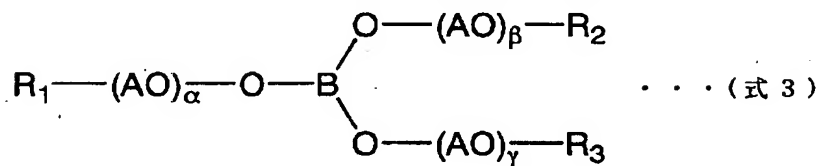
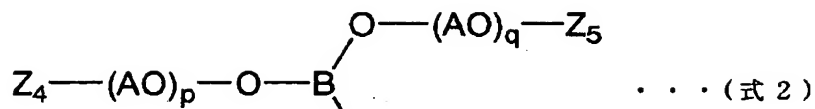
B：ホウ素原子

$\text{Z}_1, \text{Z}_2, \text{Z}_3$ ：アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する有機基又は炭素数1～10の炭化水素基で、 $\text{Z}_1, \text{Z}_2, \text{Z}_3$ の1つ又は2つが上記アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する有機基である。

AO：炭素数1～6のオキシアルキレン基で、1種または2種以上からな

l, m, n ：オキシアルキレン基の平均付加モル数で0より大きく4未満。

【化 6】



B : ホウ素原子

$\text{Z}_4, \text{Z}_5, \text{Z}_6$: アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する有機基又は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基で、 $\text{Z}_1, \text{Z}_2, \text{Z}_3$ の少なくとも 1 つが上記アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する有機基である。

$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$: 炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基。

AO : 炭素数 1 ~ 6 のオキシアルキレン基で、1 種または 2 種以上からなる。

$p, q, r, \alpha, \beta, \gamma$: オキシアルキレン基の平均付加モル数で 0 より大きく 4 未満。

【選択図】 図 1

特2002-337790

出願人履歴情報

識別番号

[000005108]

1. 変更年月日 1990年 8月31日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地
氏名 株式会社日立製作所

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004341]

1. 変更年月日 1994年11月 9日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号

氏 名 日本油脂株式会社